




ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP62131067**Publication date:** 1987-06-13**Inventor:** HIJIKATA KENJI; SHIKAE TOSHIO**Applicant:** POLYPLASTICS CO**Classification:**

- international: C08K7/02; C08K3/02; C08K3/04; C08K7/00;
C08L101/00; H01B1/24; C08K3/00; C08K7/00;
C08L101/00; H01B1/24; (IPC1-7): C08K3/04; C08K7/02;
C08L101/00

- European: C08K3/04; H01B1/24

Application number: JP19850271254 19851202**Priority number(s):** JP19850271254 19851202**Also published as:**

 EP0226361 (A1)
 US4772422 (A1)
 EP0226361 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP62131067

PURPOSE: To provide the titled compsn. which can be used over a wide temperature range, has excellent moldability and contains a large quantity of an electrically conductive filler, by blending a specified thermotropic liquid crystal polymer with electrically conductive carbon black. **CONSTITUTION:** A thermotropic liquid crystal polymer (A) which is a thermoplastic melt-processable polymer having ester linkages through which repeating units constituting the polymer are bonded to each other and exhibiting optical anisotropy during melting and comprises at least one structural unit selected from among an arom. or aliph. carboxylic acid, an alicyclic or aliph. diol, an arom. hydroxycarboxylic acid, an arom. thiolcarboxylic acid, an arom. thiol, an arom. thiolphenol, an arom. hydroxyamine and an arom. diamine is blended with 0.5-75wt% electrically conductive carbon black (B) having a developed structure, a small particle size, a high porosity and a large specific surface area and optionally, other electrically conductive filler (C).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

D/

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-131067

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月13日

C 08 L 101/00

L S Y

A-7445-4J

C 08 K 3/04

C A H

B-6845-4J

7/02

K C J

C-6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭60-271254

⑯ 出 願 昭60(1985)12月2日

⑰ 発 明 者 土 方 健 二 富士市宮下324

⑰ 発 明 者 鹿 江 敏 夫 富士市森下52

⑱ 出 願 人 ポリプラスチック株 大阪市東区安土町2丁目30番地
式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (1) 熔融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと、(2) 導電性カーボンブラックを含有してなる導電性樹脂組成物。

2 熔融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーがポリマーを構成する繰り返し単位の連結手段としてエステル結合を有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3 導電性カーボンブラックの含有量が樹脂組成物全量に対して0.5 ~ 75重量%である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

4 樹脂組成物中に他の導電性フィラーが含有されている特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

5 他の導電性フィラーが、繊維状のフィラーである特許請求の範囲第4項記載の樹脂組成

物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、コンピューター、事務機、音響機器、家電製品等の電子機器に使用されるプラスチックハウジング部品においては、接触・摺動により帯電し、静電気障害が生ずるのを防止すべく、プラスチック自体に導電性を付与することが行われている。

現在導電性を付与する方法としては、導電性カーボンブラック等のフィラーをプラスチック中に混入するいわゆる複合化によるプラスチック導電化の手法がある。導電性フィラーを混入する方法を具体的に述べれば、導電性カーボンブラック、グラファイト、金属粉末、金属フレーク、金属繊維、カーボン繊維、金属コートしたガラス繊維及びカーボン繊維等の導電性フィ

ラーを熱可塑性樹脂に混入させるものである。

斯かる方法は、解決すべき技術的問題も多いが、従来の表面処理によるプラスチックの導電化手法に比べ量産性等種々の利点をもつ将来の技術として期待も大きく、最近、この複合による導電性プラスチック技術においても、導電性フィラーの製造技術の進歩による低コストフィラーの開発、コンパウンディング、成形技術の進歩などによって、高性能な導電性プラスチックの発表が相次いでいる。特に導電性カーボンブラックは優れた電気特性を示すため、フィラーとして注目を集めているものである。

(発明が解決しようとする問題点)

併しながら、導電性カーボンブラックを混入する方法では、充分な導電性を付与させるために多量のフィラーを混入させなければならず、粘性の高い樹脂では非常に混練性が悪く、事実上、従来用いられた熱可塑性樹脂、即ちポリアセタール、ポリスチレン、ABS、ポリカーボネート、変性PPO、ポリウレタン、ポリプロ

を重ねた結果、低い熔融粘度を有するために成形性に優れるという特徴を持つ異方性熔融相を形成する熔融加工可能なポリマー組成物をバインダー樹脂として使用し、かつフィラーとして導電性カーボンブラックを使用することにより優れた性能を有する導電性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、(1)熔融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと、(2)導電性カーボンブラックを含有してなる導電性樹脂組成物に関する。

本発明に用いられる導電性カーボンブラックは、市販の導電性カーボンブラックで良く、その一例を示せばケッチェンブラックEC (ライオン・アクゾ社製品) がある。

導電性カーボンブラックとしては、一般にストラクチャー構造が発達し、粒子径が小さく、細孔度が高く、表面積の大きいものが良い。

導電性カーボンブラックの添加量は、樹脂組成物全量に対して0.5 ~ 75重量%である。0.5

ビレン、ポリ塩化ビニル、PBT、ナイロン等では高含量化が不可能であった。また、他の導電性フィラーである金属系のフィラーでは金属を混入することで重量が増加してしまうことを避けられず、樹脂を使用する利点としての軽量化を多少犠牲にしてしまう。軽量化と高導電性を実現する為には、導電性カーボンブラックの如き軽い導電材の高含量化が不可欠である。また導電性カーボンブラックを複合した従来から用いられている熱可塑性樹脂は、耐熱性に難があり、使用温度領域が限定されるという問題があった。

本発明は上記の如き一般の熱可塑性樹脂に導電性カーボンブラックを混入した導電性樹脂組成物の問題点を解消し、導電性フィラーの高含量化、使用温度領域の拡大、及び成型加工性に優れた導電性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

斯かる目的を達すべく本発明者等は鋭意検討

重量%以下では所望の導電性が得られず、又75重量%以上では樹脂への配合が困難となる。物性及び配合の面から好ましい添加量は、2 ~ 35重量%である。

又、本発明においては、上記導電性カーボンブラックに加え、他の導電性フィラーを併用することも可能である。

斯かる導電性フィラーとしては、フィラー混入タイプの導電性プラスチックに一般に用いられているフィラーが用いられる。

例えば、グラファイト、銀・銅・ニッケル・ステンレス粉、酸化スズ系、銅-銀・ニッケル-銀複合粉、銀コートガラスビーズ、カーボンバルーン等の粒子状フィラー、アルミニウムフレーク、ステンレスフレーク、黄銅フレーク、ニッケルフレーク等の金属フレーク状及び粒状フィラー、及びカーボン繊維、アルミニウム繊維、黄銅繊維、銅繊維、ステンレス繊維、アルミニウムリボン等の無機又は金属繊維状フィラー、メタライズドガラス繊維、カーボンコート

ガラス繊維、メタライズドカーボン繊維等の公知の非導電性充填材を導電剤で導電処理したフィラー等が例示される。

これら導電性フィラーは1種だけでも良いし、また数種適宜混合して使用しても良い。但し、本発明で使用する導電性フィラーは上記の材質に限定されるものではなく、また、フィラーの形状、粒径、長さや直径、大きさ等も特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選定することができるが、最も好ましいのは繊維形状のものであり、上記カーボン繊維との併用系が好ましい。

これら導電性カーボンブラック以外のフィラーの含有量は、成形性等の点から樹脂組成物全量に対し、繊維状フィラーなら30重量%、その他の形状のフィラーなら40重量%までに押さえるべきである。

本発明においてバインダー樹脂として使用するものは、熔融時に光学的異方性を示す、熱可塑性熔融加工可能なポリマー組成物であり、一

であっても偏光は透過する。

上記の如き異方性熔融相を形成するポリマーの構成成分としては

- ① 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ② 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの1つまたはそれ以上からなるもの
- ③ 芳香族ヒドロキシカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ④ 芳香族チオールカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑤ 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェノールの1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑥ 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの1つまたはそれ以上からなるもの

等があげられ、異方性熔融相を形成するポリマーは

- I) ①と②からなるポリエステル
- II) ③だけからなるポリエステル
- III) ①と②と③からなるポリエステル

般にサーモトロピック液晶ポリマーに分類される。

かかる異方性熔融相を形成するポリマーは熔融状態でポリマー分子鎖が規則的な平行配列をとる性質を有している。分子がこのように配列した状態をしばしば液晶状態または液晶性物質のネマチック相という。このようなポリマーは、一般に細長く、扁平で、分子の長軸に沿ってかなり剛性が高く、普通は同軸または平行のいずれかの関係にある複数の連鎖伸長結合を有しているようなモノマーから製造される。

異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性である。すなわち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態

- IV) ④だけからなるポリチオールエステル
- V) ①と⑤からなるポリチオールエステル
- VI) ①と④と⑤からなるポリチオールエステル
- VII) ①と③と⑥からなるポリエステルアミド
- VIII) ①と②と③と⑥からなるポリエステルアミド

等の組み合わせから構成される。

更に上記の成分の組み合わせの範囲には含まれないが、異方性熔融相を形成するポリマーには芳香族ポリアゾメチンが含まれ、かかるポリマーの具体例としては、ポリ(ニトリロ-2-メチル-1,4-フェニレンニトリロエチリジン-1,4-フェニレンエチリジン)；ポリ(ニトリロ-2-メチル-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)；およびポリ(ニトリロ-2-クロロ-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)が挙げられる。

更に上記の成分の組み合わせの範囲には含まれないが、異方性熔融相を形成するポリマーと

してポリエステルカーボネートが含まれる。これは本質的に4-オキシベンゾイル単位、ジオキシフェニル単位、ジオキシカルボニル単位及びテレフタロイル単位からなるものがある。

以下に上記I)～VII)の構成成分となる化合物を列記する。

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-トリフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,6-ジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸、または、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、ブロモテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、

フタレンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオールまたは、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4-クロルレゾルシン、4-メチルレゾルシン等上記芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

脂環族ジオールとしては、トランス-1,4-シクロヘキサンジオール、シス-1,4-シクロヘキサンジオール、トランス-1,4-シクロヘキサンジメタノール、シス-1,4-シクロヘキサンジメタノール、トランス-1,3-シクロヘキサンジオール、シス-1,2-シクロヘキサンジオール、トランス-1,3-シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオールまたは、トランス-1,4-(1-メチル)シクロヘキサンジオール、トランス-1,4-(1-クロロ)シク

ロヘキサンジオールの如き上記芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等があげられる。

脂環族ジカルボン酸としては、トランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸またはトランス-1,4-(1-メチル)シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1,4-(1-クロル)シクロヘキサンジカルボン酸等、上記脂環族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシ、またはハロゲン置換体等があげられる。

芳香族ジオールとしては、ヒドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシトリフェニル、2,6-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3,3'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1,6-ナ

ロヘキサンジオールの如き上記脂環族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状または分枝状脂肪族ジオールがあげられる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸または、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジ

クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

芳香族メルカプトカルボン酸としては、4-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、6-メルカプト-2-ナフトエ酸、7-メルカプト-2-ナフトエ酸等があげられる。

芳香族ジチオールとしては、ベンゼン-1,4-ジチオール、ベンゼン-1,3-ジチオール、2,6-ナフタレン-ジチオール、2,7-ナフタレン-ジチオール等があげられる。

芳香族メルカプトフェノールとしては、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、6-メルカプトフェノール、7-メルカ

プトフェノール等があげられる。

芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンとしては4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノフェニルスルフィド（チオジアニリン）、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（メチレンジアニリン）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（オキシジアニリン）などが挙げられる。

上記各成分からなる上記ポリマー I) ~ VII) は、構成成分及びポリマー中の組成比、シーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成するものとし、ないものが存在するが、本発明で用いられるポリマーは上記のポリマーの中で異方性溶融相を形成するものに限られる。

本発明で用いるのに好適な異方性溶融相を形成するポリマーである上記 I)、II)、III) のポリエステル及びVII) のポリエステルアミドは、縮合により所要の反復単位を形成する官能基を有している有機モノマー化合物同士を反応させることのできる多様なエステル形成法により生成させることができる。たとえば、これらの有機モノマー化合物の官能基はカルボン酸基、ヒドロキシル基、エステル基、アシルオキシ基、酸ハロゲン化物、アミン基などでよい。上記有機モノマー化合物は、溶融アシドリシス法により熱交換流体を存在させずに反応させることができる。この方法ではモノマーをまず一緒に加熱して反応物質の溶融溶液を形成する。反応を

続けていくと固体のポリマー粒子が液中に懸濁するようになる。縮合の最終段階で副生した揮発物（例、酢酸または水）の除去を容易にするために真空を適用してもよい。

また、スラリー重合法も本発明に用いるのに好適な完全芳香族ポリエステル形成に採用できる。この方法では、固体生成物は熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

上記の溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれを採用するにしても、完全芳香族ポリエステルを誘導する有機モノマー反応物質は、かかるモノマーの常温でのヒドロキシル基をエステル化した変性形態で（すなわち、低級アシルエステルとして）反応に供することができる。低級アシル基は炭素数約2~4のものが好ましい。好ましくは、かかる有機モノマー反応物質の酢酸エステルを反応に供する。

更に溶融アシドリシス法又はスラリー法のいずれにも任意に使用しうる触媒の代表例としては、ジアルキルスズオキシド（例、ジブチルス

ズオキシド)、ジアリールスズオキシド、二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩(例、酢酸亜鉛)、ルイス(例、 BF_3)、ハロゲン化水素(例、 HCl)などの気体状酸触媒などが挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基づいて約0.001～1重量%、特に約0.01～0.2重量%である。

本発明に使用するのに適した完全芳香族ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、既に述べたように、これらのポリマーは普通の熔融加工法により容易に加工することができる。特に好ましい完全芳香族ポリマーはペンタフルオロフェノールにはいくらか可溶である。

本発明で用いるのに好適な完全芳香族ポリエステルは一般に重量平均分子量が約2,000～200,000、好ましくは約10,000～50,000、特に

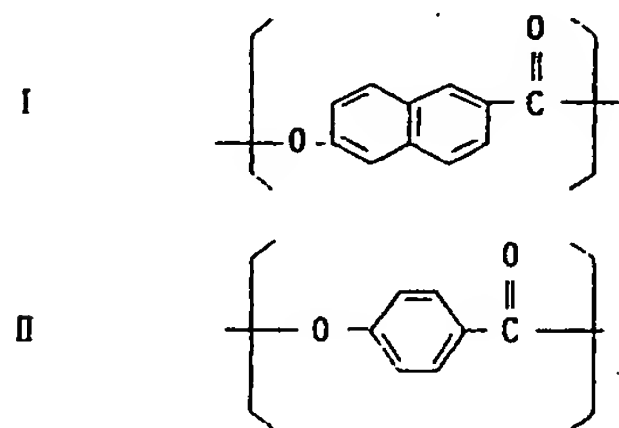
好ましくは約20,000～25,000である。一方、好適な完全芳香族ポリエステルアミドは一般に分子量が約5,000～50,000、好ましくは約10,000～30,000、例えば15,000～17,000である。かかる分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの溶液形成を伴わない標準的測定法、たとえば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。また、ペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

上記の完全芳香族ポリエステルおよびポリエステルアミドはまた、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0 dl/g、たとえば約2.0～10.0 dl/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

本発明で用いられるのに特に好ましい異方性熔融相を形成するポリエステルは、6-ヒドロキシ-2-ナフトイル、2,6-ジヒドロキシナフタレン及び2,6-ジカルボキシナフタレン等

のナフタレン部分含有反復単位を約10モル%以上の量で含有するものである。好ましいポリエステルアミドは上述ナフタレン部分と4-アミノフェノール又は1,4-フェニレンジアミンよりなる部分との反復単位を含有するものである。具体的には以下の通りである。

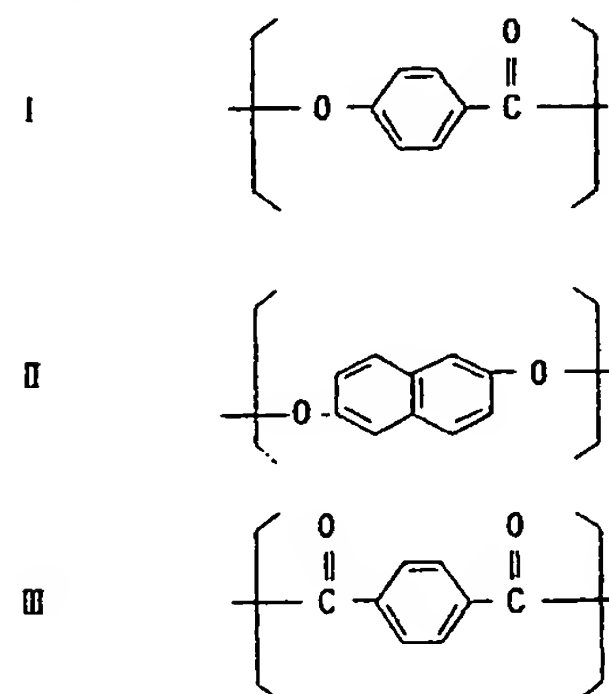
(1) 本質的に下記反復単位ⅠおよびⅡからなるポリエステル。



このポリエステルは約10～90モル%の単位Ⅰと約10～90モル%の単位Ⅱを含有する。1態様において単位Ⅰは約65～85モル%、好ましくは約70～80モル%(例、約75モル%)の量まで存在する。別の態様

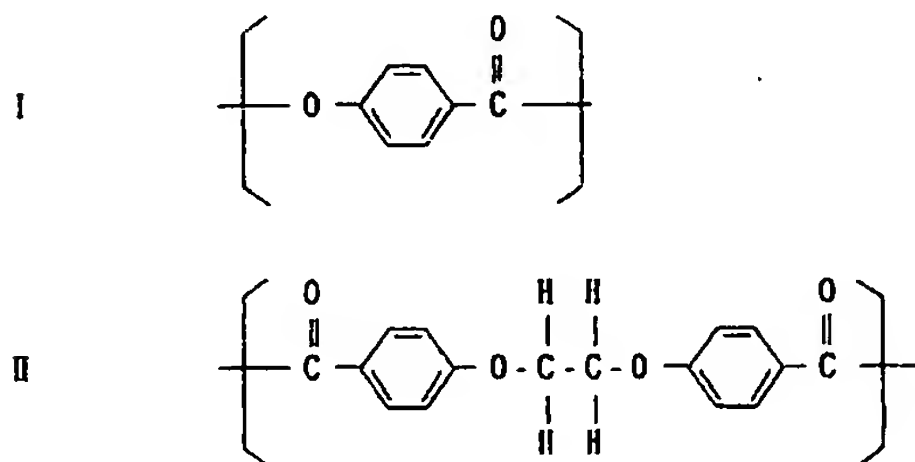
において、単位Ⅱは約15～35モル%、好ましくは約20～30モル%というずっと低濃度の量で存在する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

(2) 本質的に下記反復単位Ⅰ、ⅡおよびⅢからなるポリエステル。



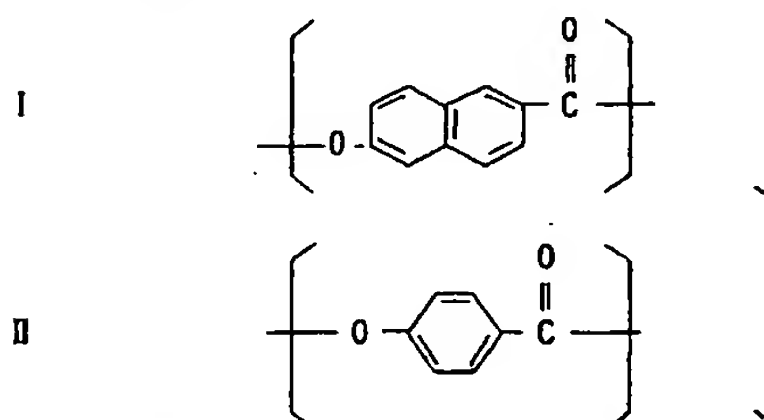
このポリエステルは約30～70モル%の単位Ⅰを含有する。このポリエステルは、好ましくは、約40～60モル%の単位Ⅰ、約20～30モル%の単位Ⅱ、そして約20～30モル%の単位Ⅲを含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

(3) 本質的に下記反復単位Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣからなるポリエステル：



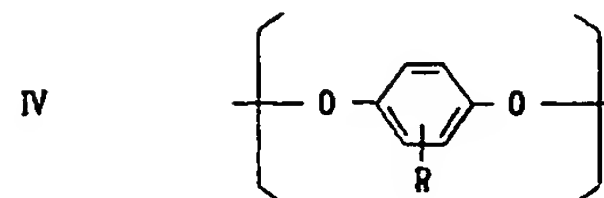
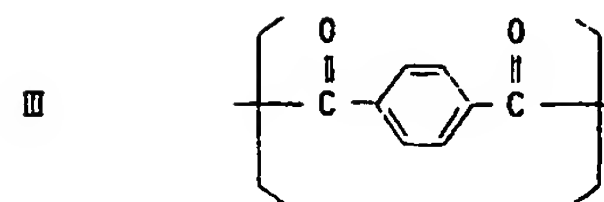
キル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。この完全芳香族ポリエステルは、60℃でペンタフルオロフェノールに0.3w/v%濃度で溶解したときに少なくとも2.0 dl/gたとえば2.0～10.0 dl/gの対数粘度を一般に示す。

(4) 本質的に下記反復単位Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣからなるポリエステル：



Ⅲ 一般式 $\{O-Ar-O\}$ (式中、Arは少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジオキシアリール単位、

Ⅳ 一般式 $\{C(=O)-Ar'-C(=O)\}$ (式中、Ar' は



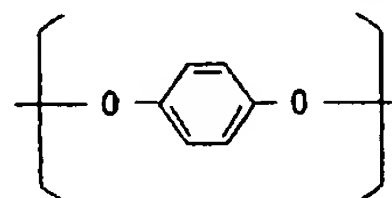
(式中、Rはメチル、クロロ、ブromoまたはこれらの組み合わせを意味し、芳香環上の水素原子に対する置換基である)、からなり、かつ単位Ⅰを約20～60モル%、単位Ⅱを約5～18モル%、単位Ⅲを約5～35モル%、そして単位Ⅳを約20～40モル%の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約35～45モル%の単位Ⅰ、約10～15モル%の単位Ⅱ、約15～25モル%の単位Ⅲ、そして約25～35モル%の単位Ⅳを含有する。ただし、単位ⅡとⅢの合計モル濃度は単位Ⅳのモル濃度に実質的に等しい。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアル

少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジカルボキシアリール単位、

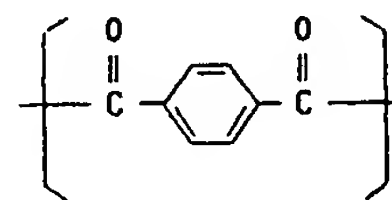
からなり、かつ単位Ⅰを約20～40モル%、単位Ⅱを10モル%を越え、約50モル%以下、単位Ⅲを5モル%を越え、約30モル%以下、そして単位Ⅳを5モル%を越え、約30モル%以下の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約20～30モル% (例、約25モル%) の単位Ⅰ、約25～40モル% (例、約35モル%) の単位Ⅱ、約15～25モル% (例、約20モル%) の単位Ⅲ、そして約15～25モル% (例、約20モル%) の単位Ⅳを含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

単位ⅢとⅣは、ポリマー主鎖内でこれらの単位を両側の他の単位につなげている2価の結合が1または2以上の芳香環上で対称的配置にある(たとえば、ナフタレン環上に存在するときは互いにパラの位置か、または対角環上に配置されている)という意味で対称的であるのが好ましい。ただし、レゾルシノールおよびイソフタル酸から誘導されるような非対称単位も使用できる。

好ましいジオキシアリアル単位Ⅲは



であり、好ましいジカルボキシアリアル単位Ⅳは

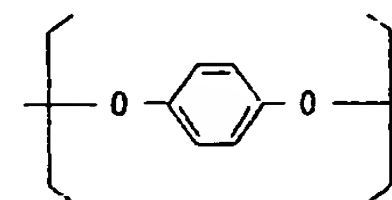


である。

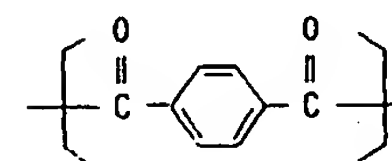
(5) 本質的に下記反復単位Ⅰ、ⅡおよびⅢから

Ⅱ、そして約10～20モル%の単位Ⅲを含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

好ましいジオキシアリアル単位Ⅱは



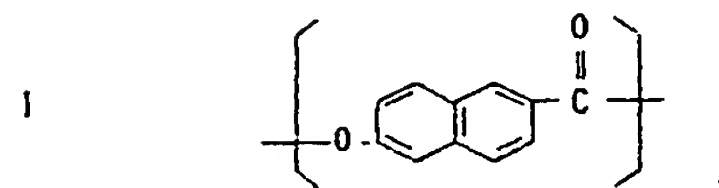
であり、好ましいジカルボキシアリアル単位Ⅲは



である。

(6) 本質的に下記反復単位Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣからなるポリエステルアミド:

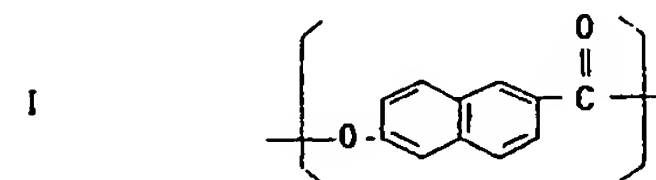
なるポリエステル:



Ⅱ 一般式 $\{ \text{O} - \text{Ar} - \text{O} \}$ (式中、Arは少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する)で示されるジオキシアリアル単位、

Ⅲ 一般式 $\{ \text{C}(=\text{O}) - \text{Ar}' - \text{C}(=\text{O}) \}$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する)で示されるジカルボキシアリアル単位、

からなり、かつ単位Ⅰを約10～90モル%、単位Ⅱを5～45モル%、単位Ⅲを5～45モル%の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約20～80モル%の単位Ⅰ、約10～40モル%の単位Ⅱ、そして約10～40モル%の単位Ⅲを含有する。さらに好ましくは、このポリエステルは約60～80モル%の単位Ⅰ、約10～20モル%の単位



Ⅱ 一般式 $\{ \text{C}(=\text{O}) - \text{A} - \text{C}(=\text{O}) \}$ (式中、Aは少なくとも1個の芳香環を含む2価基または2価トランス-シクロヘキサン基を意味する)、

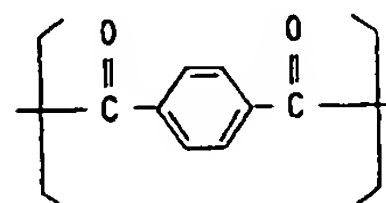
Ⅲ 一般式 $\{ \text{Y} - \text{Ar} - \text{Z} \}$ (式中、Arは少なくとも1個の芳香環を含む2価基、YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1～6のアルキル基か、またはアリール基を意味する)、

Ⅳ 一般式 $\{ \text{O} - \text{Ar}' - \text{O} \}$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する)、

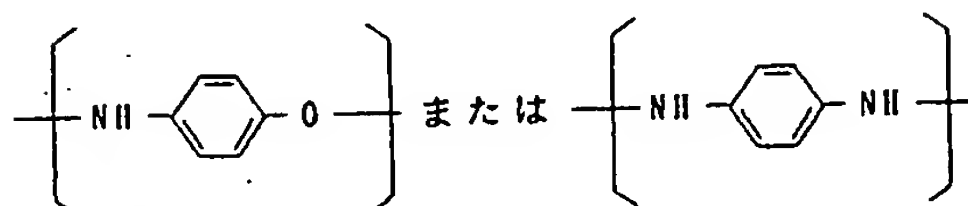
からなり、かつ単位Ⅰを約10～90モル%、単位Ⅱを約5～45モル%、単位Ⅲを約5～45モル%、そして単位Ⅳを約0～40モル%の量で含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、

炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

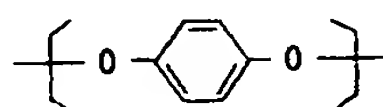
好ましいジカルボキシアリール単位Ⅱは



であり、好ましい単位Ⅲは



であり、好ましいジオキシアリール単位Ⅳは



である。

更に、本発明の異方性溶融相を形成するポリマーには、一つの高分子鎖の一部が上記までに説明した異方性溶融相を形成するポリマーのセ

ーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド等が含まれる。

又上記③の熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等が含まれる。

又上記④の低分子有機化合物としては、例えば一般の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される物質で、すなわち、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の耐光、耐候安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、発泡剤、更に、ジビニル系化合物、過酸化物や加硫剤等の架橋剤及び流動性や離型性の改善のための滑

グメントから構成され、残りの部分が異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のセグメントから構成されるポリマーも含まれる。

本発明に使用される異方性溶融相を形成する溶融加工可能なポリマー組成物には①その他の異方性溶融相を形成するポリマー、②異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂、③熱硬化性樹脂、④低分子有機化合物、⑤無機物の内の1つあるいはそれ以上を、本発明の目的を損なわない範囲で含有していてもよい。ここで組成物中の異方性溶融相を形成するポリマーと残りの部分とは熱力学的に相溶していてもしていなくてもよい。

上記②の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、BS樹脂、ポリウレタン、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリアセタール、ポリカ

剤等に使われる低分子有機化合物が含まれる。

更に上記⑤の無機物としては、例えば一般の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される物質のうち導電性を有しないもので、すなわち、ガラス繊維、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の無機繊維、ウォラストナイト、アスベスト等の鉱石繊維、炭化けい素、ボロンナイトライド、窒化けい素、酸窒化けい素、塩基性硫酸マグネシウム、ボロン等のウィスカー、アラミド繊維、フェノール樹脂のカイノール等の合成繊維等の繊維類と、カオリン、焼成クレイ、タルク、カナダマイカ、マイカ、パーミキュライト、けい酸カルシウム、長石粉、酸性白土、ロウ石クレイ、セリサイト、シリマナイト、ベントナイト、ガラスフレーク、ガラス粉、ガラスビーズ、スレート粉、シラン等のけい酸塩、炭酸カルシウム、胡粉、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、バライト粉、ブランフィッ

クス、沈降性硫酸カルシウム、焼き石膏等の硫酸塩、水和アルミナ等の水酸化物、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、無定形シリカ、フリント石英、シリカサンド、ホワイトカーボン、珪藻土等の酸化物等が含まれる。

本発明の実施に当っては、上記の如き添加剤の他にカーボンブラックの分散をさらに良くするための添加剤、例えばオリゴマーを合わせて使用すると良い。オリゴマーとはそれ自体で成形性に乏しい低分子量の重合体であり、添加操作上常温で固形のものが好ましい。一例を示せば、パラフィンワックス、マイクロクリスクリンワックス、ポリエチレンワックス及びポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックスが挙げられる。ポリエチレンワックスとしては、高圧法で製造した高分子量のポリエチレン樹脂の熱分解、或いはエチレンモノマーの直接重合によって製造されたポリエチレンワックスが使用し得る。一般に 300℃ 以上の高温で熱分解して低分子量化したポリエチレンワックスは、分

枝及び極性基を若干持つため、主として炭化水素よりなる直接重合法で得られたポリエチレンワックスより分散性等の点で特に好ましい。この他公知のカーボンブラックの分散剤の一例を示せば、オイル等が使用可能である。これ等の分散剤は二種以上を混合使用しても良い。これ等の分散剤はカーボンブラックの分散を良くするため、熱安定性、成形性は更に改善され、均一な安定した機械的性質を有する導電性樹脂を得ることができる。上記ポリエチレンワックス等のポリオレフィンワックスの添加量は樹脂組成物に対して 0.01~30 重量% が好ましく、更に好ましくは 0.5 ~ 3 重量% である。

本発明の組成物は、従来の充填剤入りの樹脂等に用いられる方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後成形する方法、組成の異なるペレットを成形前に混合し成形後に本組成物を得る方法、成形機に各成分を直接仕込む方法等、何れも使用できる。

ここで、樹脂組成物を押出機にて粒状化するに際しては、2 軸スクルー型押出機を使用するのが特に好ましく、又その際、予めサーモトロピック液晶ポリマーと導電性カーボンブラックを予備混合しておくことが好ましい。

(実施例)

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

異方性溶融相を形成するポリマー A (詳細後記) 70 重量% に導電性カーボンブラック (ライオンアクゾ社製ケッチェンブラック EC; 以下同様) 30 重量% を混合し、2 軸スクルー型押出機で混練・押出しして、ペレットを作成した。次にこのペレットを使用し、射出成形機にて、導電性、比重、曲げ強度 (ASTM D-790)、アイゾット衝撃強度 (ASTM D-256)、熱変形温度 (ASTM D-648) 測定用の試験片を各々成形し、試験に供した。尚、ここで導電性は、体積固有抵抗率 (ASTM D-257) を測定することにより調べた。

実施例 2

樹脂としてポリマー B (詳細後記) を使用したほかは実施例 1 と同様に試験片を成形し、試験に供した。

実施例 3

樹脂としてポリマー C (詳細後記) を使用したほかは実施例 1 と同様に試験片を成形し、試験に供した。

実施例 4

樹脂としてポリマー D (詳細後記) を使用したほかは実施例 1 と同様に試験片を成形し、試験に供した。

実施例 5 ~ 9

樹脂としてポリマー C を使用し、樹脂及びフィラーの添加量並びにフィラーの種類を第 1 表に示す如く種々変えて実施例 1 と同様に試験片を成形し、試験に供した。

尚、射出成形条件は樹脂及びフィラーの種類と添加量で異なり、シリンドー温度 280~350℃、金型温度 100~170℃、射出圧 800~1500

kg/cm²で行った。

比較例 1

A B S樹脂70重量%に実施例1と同様の導電性カーボンブラック30重量%を混合し、押出機で混練・押出を試みたが、混練・押出不可能であり、諸物性の測定はできなかった。

比較例 2

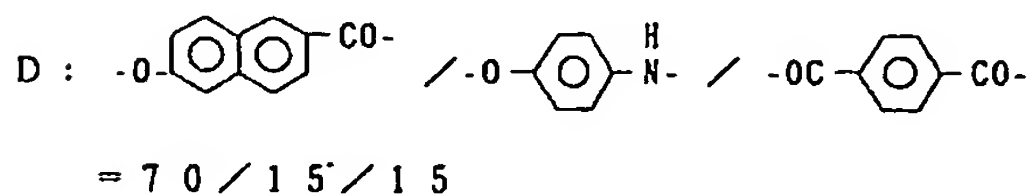
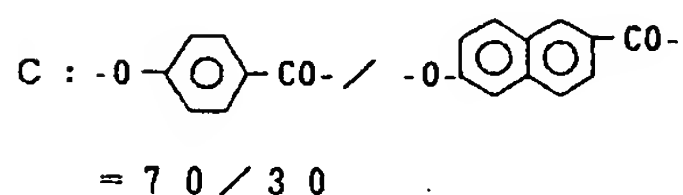
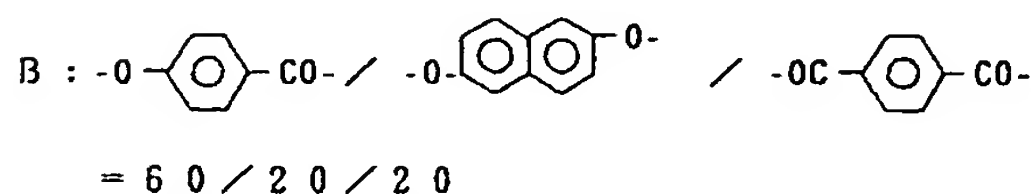
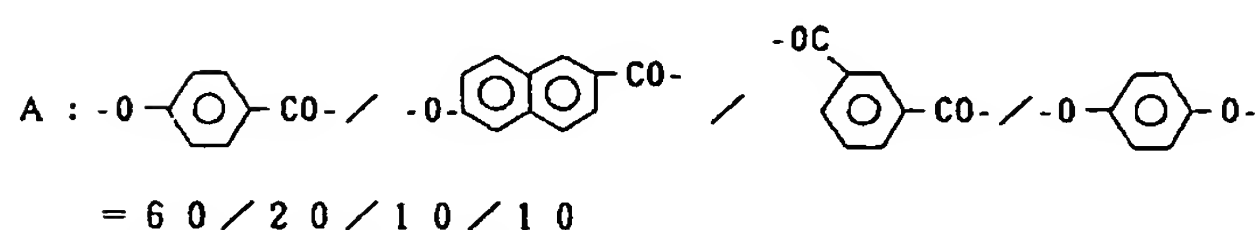
ポリアミド樹脂(PAM)70重量%に実施例1と同様の導電性カーボンブラック30重量%を混合し、押出機で混練・押出を試みたが、混練・押出不可能であり、諸物性の測定はできなかった。

比較例 3

樹脂としてポリマーCを使用し、フィラーをアルミニウム粉末(含有量30重量%)としたほかは実施例1と同様に試験片を作成し、試験に供した。

比較例 4～7

比較のためフィラーを添加していないポリマーA、B、C及びDについて、実施例1と同様にして試験片を作成し、試験に供した。



<樹脂 A>

4-アセトキシ安息香酸1081重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸460重量部、イソフタル酸166重量部、1,4-ジアセトキシベンゼン194重量部を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を260℃に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、260℃で2.5時間、次に280℃で3時間激しく攪拌した。更に、温度を320℃に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ15分後に圧力を0.1 mmHgに下げ、この温度、圧力で1時間攪拌した。

得られた重合体は0.1重量%濃度、60℃でペンタフルオロフェノール中で測定して5.0の固有粘度を有していた。

<樹脂 B>

4-アセトキシ安息香酸1081重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン489重量部、テレフタル酸332重量部を攪拌機、窒素導入

管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を250℃に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃で2時間、次に280℃で2.5時間激しく攪拌した。更に、温度を320℃に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ30分後に圧力を0.2 mmHgに下げ、この温度、圧力で1.5時間攪拌した。

得られた重合体は0.1重量%濃度、60℃でペンタフルオロフェノール中で測定して2.5の固有粘度を有していた。

<樹脂C>

4-アセトキシ安息香酸1261重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸691重量部、を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を250℃に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃で3時間、次に280℃で2時間激しく攪拌した。更に、温度を320℃に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器

固有粘度を有していた。

30減圧させ20分後に圧力を0.1 mmHgに下げ、この温度、圧力で1時間攪拌した。

得られた重合体は0.1重量%濃度、60℃でペンタフルオロフェノール中で測定して5.4の固有粘度を有していた。

<樹脂D>

6-アセトキシ-2-ナフトエ酸1612重量部、4-アセトキシアセトアニリド290重量部、テレフタル酸249重量部、酢酸ナトリウム0.4重量部を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を250℃に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃で1時間、次に300℃で3時間激しく攪拌した。更に、温度を340℃に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ30分後に圧力を0.2 mmHgに下げ、この温度、圧力で30分間攪拌した。

得られた重合体は0.1重量%濃度、60℃でペンタフルオロフェノール中で測定して3.9の

表 1

		組 成		導 電 性 〔体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)〕	比 重	曲げ強度 (kg/cm^2)	衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	熱変形温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		樹 脂 (重量%)	フィラー (重量%)					
実 施 例	1	A (70)	K B E C *1 (30)	10^{-2}	1.42	1620	6.2	200
	2	B (70)	K B E C (30)	10^{-2}	1.41	1620	6.0	190
	3	C (70)	K B E C (30)	10^{-2}	1.40	1610	6.0	190
	4	D (70)	K B E C (30)	10^{-2}	1.44	2140	6.3	200
	5	C (95)	K B E C (5)	10^1	1.40	1700	23	185
	6	C (65)	K B E C (35)	10^{-2}	1.41	1630	7.0	190
	7	C (70)	C F *2 (20) K B E C (10)	10^{-2}	1.46	2120	8.0	220
	8	C (70)	A I 粉末 (20) K B E C (10)	10^{-2}	1.66	1615	6.0	190
	9	C (99)	K B E C (1)	10^2	1.40	1710	24	188
比 較 例	1	A B S (70)	K B E C (30)	混練・押出不可能	—	—	—	—
	2	P A M (70)	K B E C (30)	混練・押出不可能	—	—	—	—
	3	C (70)	A I 粉末 (30)	10^0	1.79	1620	6.0	190
	4	A (100)	—	$10^{1.6}$	1.42	1735	43	190
	5	B (100)	—	$10^{1.6}$	1.41	1730	42	180
	6	C (100)	—	$10^{1.6}$	1.40	1720	44	180
	7	D (100)	—	$10^{1.6}$	1.44	2590	44	195

(注) *1 K B E C ; ケッチェンブラック E C

*2 C F ; カーボン繊維

〔発明の効果〕

実施例及び比較例の結果からも明らかなように、本発明の導電性樹脂組成物においては導電性カーボンブラックの高含量化が可能であり、得られた製品は、導電性および衝撃強度等の物性に優れ、コンピューター機器等、電子機器に使用される各種のプラスチック部品及びハウジング部品として好適である。

手続補正書 (自発)

昭和61年9月8日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

特願昭60-271254号

2. 発明の名称

導電性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ポリプラスチック株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389) 弁理士 古 谷 肇

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

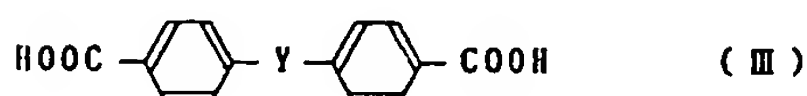
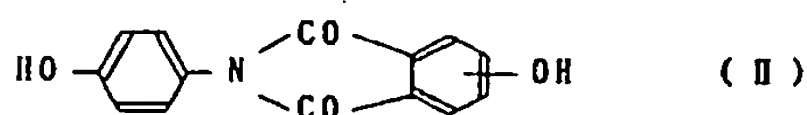
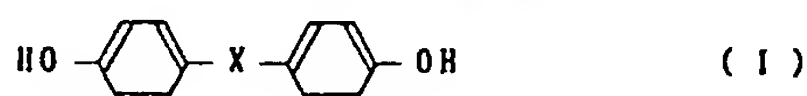
- (1) 明細書20頁16行及び17行の間に以下の記載を加入

「本発明で用いられる異方性熔融相を示すポ

出願人代理人 古 谷 肇

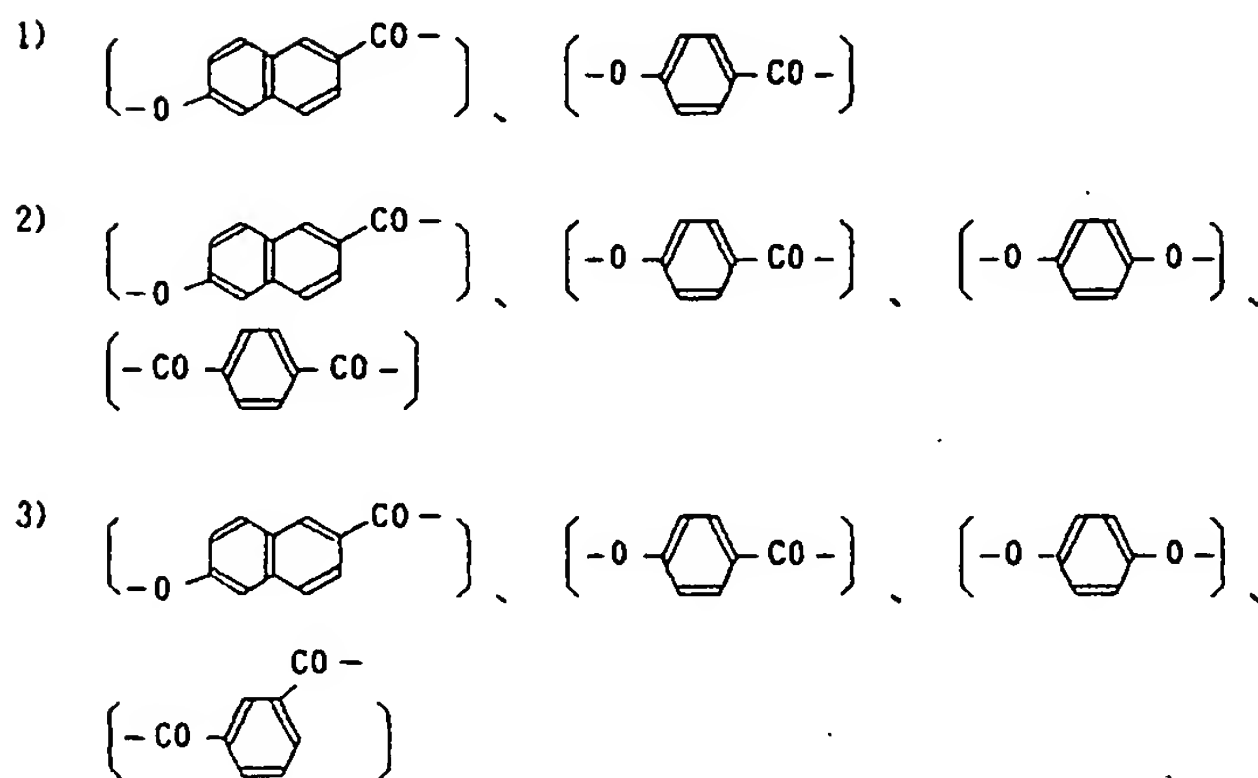
リマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。

それらを構成する化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、下記一般式 (I)、(II) 又は (III) で表わされる化合物：



物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、p-位置換ベンゼン化合物の内、p-ヒドロキシ安息香酸、メチルヒドロキノン及び1-フェニルエチルヒドロキノンは特に好ましい例である。

構成成分の具体的な組み合わせとしては以下のものが例示される。



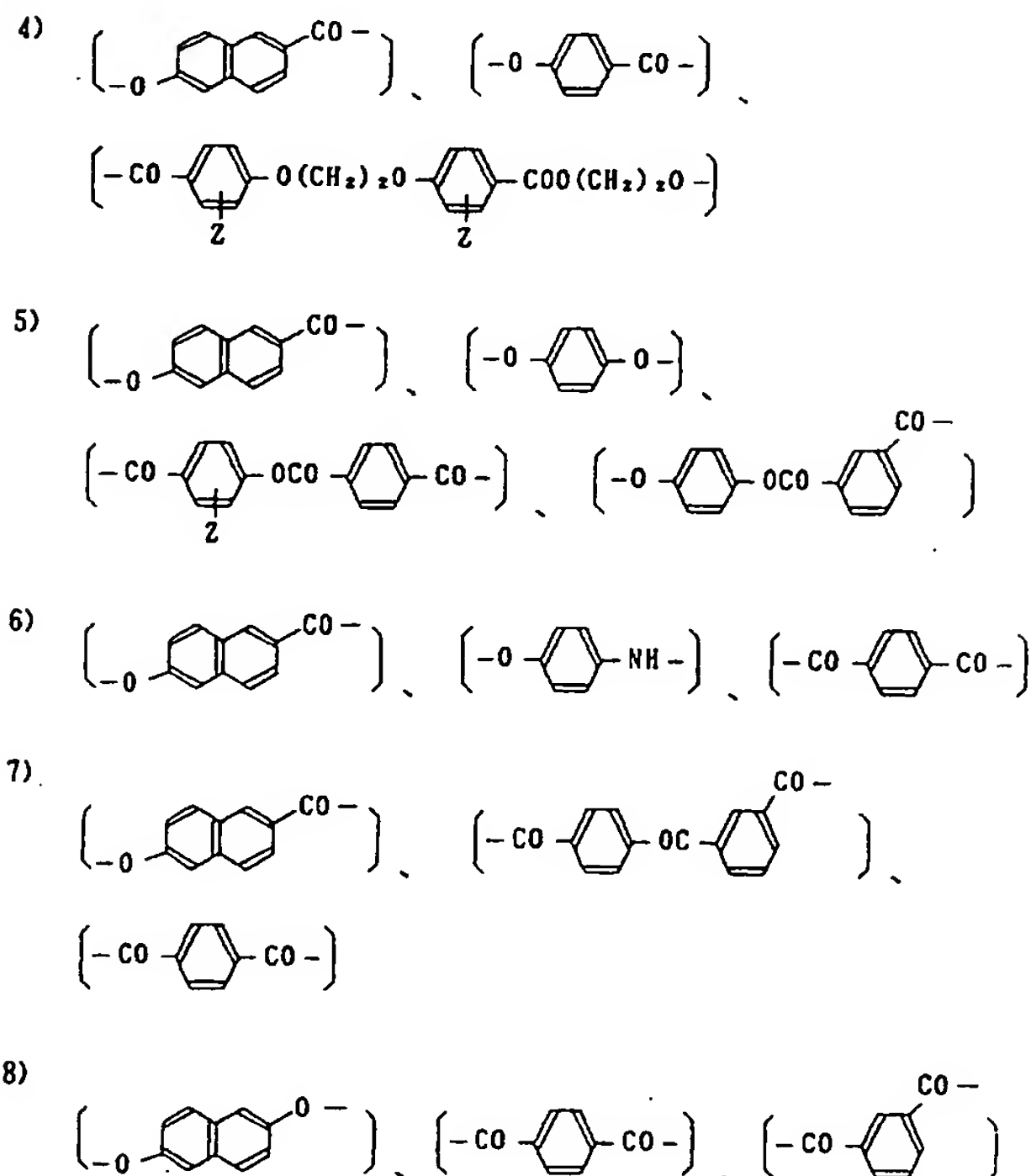
(但し、X:アルキレン ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO-より選ばれる基

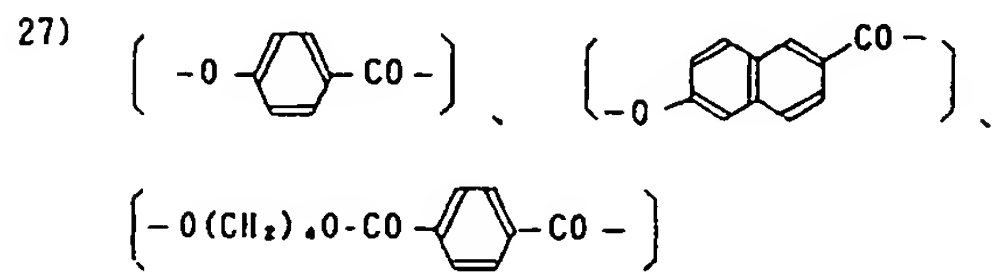
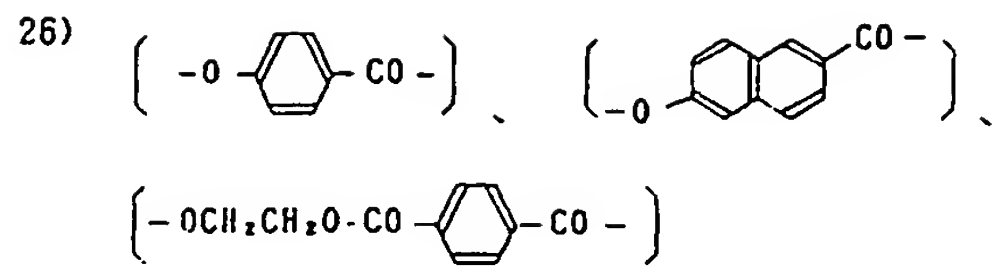
Y: $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1 \sim 4$)、 $-O(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ ($n=1 \sim 4$)より選ばれる基)

p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、ヒドロキノン、p-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミン等のパラ位置換のベンゼン化合物及びそれらの核置換ベンゼン化合物 (置換基は塩素、臭素、メチル、フェニル、1-フェニルエチルより選ばれる)、イソフタル酸、レゾルシン等のメタ位置換のベンゼン化合物である。

又、上述の構成成分を同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルの好ましい例は、ポリアルキレンテレフタレートであり、アルキル基の炭素数は2乃至4である。

上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化合





式中 Z は -Cl、-Br、-CH₃ より選ばれる置換基であり、X はアルキレン (C₁ ~ C₄)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO- より選ばれる置換基である。」